

PTO 91-1045

Japan, Kokai
Publication No.: 60-90838

Oxy Silanes

METHOD FOR MANUFACTURING A LIGHT-TRANSMITTING
QUARTZ GLASS BASE MATERIAL

Haruo Okamoto, et al

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D. C. December 1990

<u>Country</u>	:	Japan
<u>Document No.</u>	:	60-90838
<u>Document type</u>	:	Patent Application
<u>Language</u>	:	Japanese
<u>Inventors</u>	:	Haruo Okamoto, et al.
<u>Applicant</u>	:	Shinetsu Chemical Industry Co., Ltd.
<u>IPC</u>	:	C 03 B 8/04 37/018 //C 03 C 13/04 G 02 B 6/00
<u>Application date</u>	:	October 25, 1983
<u>Publication date</u>	:	May 22, 1985
<u>Foreign language title</u>	:	Hikari Densoyo Sekiei Garasu Bozai no Seizo Hoho
<u>English title</u>	:	METHOD FOR MANUFACTURING A LIGHT-TRANSMITTING QUARTZ GLASS BASE MATERIAL

1. Title of the Invention: METHOD FOR MANUFACTURING A
LIGHT-TRANSMITTING QUARTZ
GLASS BASE MATERIAL

2. Claim

A method for manufacturing a light-transmitting quartz glass base material wherein an estersilane represented by the following general formula: $R_n^1Si(OR^2)_{4-n}$ (wherein R^1 is selected from among a hydrogen atom, methyl group, and an ethyl group; R^2 is selected from between a methyl group and an ethyl group; n is a positive number of 0-4) and a dopant represented by one of the following formulae: $Ge(OR^3)_4$ or $B(OR^3)_3$

(wherein R^3 is a monovalent hydrocarbon group) or PH_3 , are heated and combusted in a quartz tube in such a way that the resulting dopant-containing silica will be deposited on the inner wall of said quartz tube as a transparent glass film and wherein said quartz glass tube is heated and melted for the purpose of eliminating the hollow segment of said quartz tube.

3. Detailed explanation of the invention

The present invention concerns a method for manufacturing a light-transmitting quartz glass base material. More specifically, the present invention concerns a method for manufacturing a light-transmitting quartz glass base material which contains no chlorine (as element or compound) by the internal MCVDA method.

There are various conventionally-known techniques for

*Numbers in margin indicate pagination in foreign text.

manufacturing light-transmitting quartz glass base materials. In any event, the purity of said material must be extremely high, and the refractive index in the cross-sectional direction must be carefully controlled. For these reasons, the chemical vapor-phase deposition method (CVD method), wherein a chemical reaction is utilized, is commonly utilized. Said CVD method can be further classified into the internal method (MCVD) method, wherein a silica which has been obtained by oxidizing a silicon-containing compound is formed as a transparent glass film on the inner wall of a quartz tube, the external method, wherein a silica which has been prepared by flame-hydrolyzing a silicon-containing compound is deposited on the outer surface of a core material, and the vapor-phase axial deposition method (VAD method), wherein a silica which has been obtained by flame-hydrolyzing a silicon-containing compound is deposited on a rotating refractory material in a cylindrical fashion. Said external method and VAD method are different from the MCVD method in that reactions are not induced in closed systems. For this reason, it is difficult to control the refractive index of the glass base material. When a high-quality optical fiber is manufactured, therefore, the internal MCVD method, wherein the dopant concentration can be easily controlled, is preferred. /2

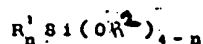
When a typical conventional internal MCVD method is implemented, a mixture consisting of a glass-forming gas (i.e., silicon tetrachloride (SiCl_4)), a dopant for controlling the glass refractive index (e.g., germanium tetrachloride (GeCl_4), phosphorus

oxychloride (POCl_3), boron trichloride (BCl_3), etc.), and gaseous oxygen (i.e., oxidizing gas) is fed into one end of a quartz tube, and said gaseous mixture is heated by transporting an oxyoxygen flame burner or an electrical resistant heater between the inlet and outlet sides of the exterior of said quartz tube. A dopant-containing silica which has been produced as a result of vapor-phase oxidation is deposited in the longitudinal direction of the inner wall of the quartz tube as a transparent glass film. Subsequently, the hollow segment of said quartz tube equipped with said glass film layer is eliminated in order to manufacture a quartz glass base material. The quartz glass base material which has been obtained in this method contains large quantities of dissolved chlorine or chlorine-containing compounds. An optical fiber derived from said base material is plagued with an absorption loss in the visible light region (i.e., wavelength band of 0.6-1.1 μm) due to said dissolved chlorine. Said dissolved chlorine, furthermore, is bubbled during said hollow segment-eliminating process or during a subsequent spinning process.

When the aforementioned internal MCVD method is implemented, a certain amount of heat necessary for inducing the vapor-phase oxidation of the feed gaseous mixture is fed from outside the quartz tube, and the temperature of the quartz glass tube is elevated to the softening point by said external heat. As a result, the quartz tube is easily twisted or sagged. As the thickness of the glass deposition layer increases, the heat transmission efficiency deteriorates, and as a result, it becomes

necessary to increase the external heat level. In such a case, the aforementioned deformations are aggravated. If an oxyhydrogen flame is employed as an external heat source, it is necessary to increase the hydrogen content in order to elevate the heating temperature. In such a case, the flame rate [sic] increases, and as a result, said deformations are significantly aggravated. If said deformations are induced, furthermore, the thickness of the glass deposition layer becomes inevitably heterogeneous, and as a result, the refractive index distribution of the objective quartz glass base material significantly varies, which is extremely inconvenient.

The present invention provides a method for manufacturing a light-transmitting quartz glass base material by the internal MCVD method which is unaccompanied by the aforementioned problems. In other words, the following procedures are carried out: an estersilane represented by the following general formula:



(wherein R^1 is selected from among a hydrogen atom, methyl group, and an ethyl group; R^2 is selected from between a methyl group and an ethyl group; n is a positive number of 0-4) and a dopant represented by one of the following formulae: $Ge(OR^3)_4$ or $B(OR^3)_3$ (wherein R^3 is a monovalent hydrocarbon group) or PH_3 are heated and combusted in a quartz tube in such a way that the resulting dopant-containing silica will be deposited on the inner wall of said quartz tube as a transparent glass film, and subsequently, said quartz glass tube is heated and melted for the purpose of

eliminating the hollow segment of said quartz tube.

The present invention will be explained in full detail. The present inventors compiled exhaustive research on a method for manufacturing a light-transmitting quartz glass base material which is characterized by a desirable refractive index distribution and which contains no halogen atoms or halogen-containing compounds. After it had been hypothesized that the aforementioned objective would be attained by using a feed silane and a dopant containing no intramolecular halogen atoms as a glass-forming material and a dopant, respectively, additional research was conducted, and as a result, the following were discovered: if an estersilane represented by the aforementioned general formula is employed as said silane, the combustion rate is low since the boiling point is approximately 100°C or higher; moreover, said material is easy to handle and is inexpensive from an industrial point of view; if a germanium, boron, or PH_3 dopant which contains an alkoxy group is employed, a high reactivity can be attained at low /3 temperature, and no halogen atoms are employed [sic: non sequitur]; if the aforementioned feed gas and dopant are utilized, a quartz glass base material which contains no halogen atoms or halogen-containing compounds and which is characterized by an excellent refractive index distribution can be assuredly obtained; if this [sic] is employed, the reactivity difference attributed to the types of gases can be eliminated, and since the reactivity of said gaseous mixture is considerably higher than those employed in conventional methods, the external heat for heating said quartz

tube can be minimized; for example, if an oxyhydrogen flame is employed as said external heat source, the hydrogen concentration can be reduced to 1/5 to 1/2 of those in conventional methods; in such a case, the deformation of the quartz tube is prevented, and as a result, a quartz glass base material characterized by an excellent refractive index distribution is obtained. Upon further research, the present invention has been completed.

As the foregoing explanations clearly demonstrate, the estersilane which is employed as the feed glass-forming material of the method of the present invention is represented by the following general formula: $R_nSi(OR^1)_{4-n}$.

Concrete examples of such compounds include methyltrimethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, trimethylmethoxysilane, tetramethoxysilane, methyltriethoxysilane, tetraethoxysilane, etc. From an industrial point of view, methyltrimethoxysilane and tetramethoxysilane are especially desirable since they are inexpensive and since they can be easily handled. Said estersilane can be easily synthesized by reacting an alcohol (e.g., methanol, ethanol, etc.) with trimethylchlorosilane or methyltrichlorosilane, which is a byproduct produced in a process whereby dimethyldichlorosilane, which is a main feed material for synthesizing silicone rubbers, silicone varnishes, or silicone oils by directly reacting metallic silicon with methyl chloride, or by reacting an alcohol with a mixture consisting of monomethyltrichlorosilane, dimethyldichlorosilane, trimethylchlorosilane, monomethyldichlorosilane, etc., which is

obtained by pyrolyzing polymethylpolychloropolysilane [or] polymethylpolychloropolysiloxane represented by the following general formula: $(CH_3)_nSi_mCl_xO_y$, which is obtained in said dimethyldichlorosilane-manufacturing process [sic: convolution and ambiguity inherent in original]. Said tetramethoxysilane can be manufactured according to the following scheme:



by reacting metallic silicon with methyl alcohol in the presence of an $NaOCH_3$ catalyst. Said compound is inexpensive and is highly accessible on an industrial basis, and an impurity-free purified product can be easily synthesized by rectifying a corresponding feed chlorosilane or its ester. As a result, a high-purity quartz glass base material can be obtained.

The dopant employed in the present invention is represented by the aforementioned formula $Ge(OR^3)_4$, $B(OR^3)_3$, [or] PH_3 . Concrete examples of applicable compounds include $Ge(OCH_3)_4$ (boiling point: $150^\circ C$), $Ge(OC_2H_5)_4$ (boiling point: $190^\circ C$), $Ge(O-n-C_3H_7)_4$ (boiling point: $240^\circ C$), $Ge(O-n-C_4H_9)_4$ (boiling point: $290^\circ C$), $B(OCH_3)_3$ (boiling point: $68^\circ C$), $B(OC_2H_5)_3$ (boiling point: $117^\circ C$), $B(O-n-C_3H_7)_3$ (boiling point: $176^\circ C$), and $B(O-n-C_4H_9)_3$ (boiling point: $227^\circ C$). In particular, compounds wherein groups corresponding to R^3 are methyl or ethyl groups are especially desirable since the boiling points are relatively low and since they can be easily fed into a reaction container in the presence of a carrier gas. Said $Ge(OR^3)_4$ and $B(OR^3)_3$ can be manufactured by conventionally-known techniques. For example, said compounds can be effortlessly synthesized according

to the procedures specified in J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, p. 718, J. Chem. Soc., 1956, p. 4916, Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 4, p. 111, etc. The /4
aforementioned PH_3 (boiling point: -88°C) is a representative halogen-free phosphorus-containing compound. This compound is ideal since it induces an extremely high combustion efficiency in the air or oxygen and since it can be easily filled into a cylinder in high purity.

When the method of the present invention is implemented, a mixture consisting of said estersilane, dopant, and gaseous oxygen (i.e., oxidizing agent) (as well as a carrier gas, if necessary) is fed into a quartz tube, and after an oxidizing reaction has been induced within said quartz tube, the resulting dopant-containing silica is deposited on the inner wall of the quartz tube. If the conventional internal MCVD method is implemented, a silica which has been produced from a reactive gas which has been fed into said quartz tube is homogeneously deposited, and accordingly, it is necessary to transport an oxyhydrogen flame burner along said quartz tube in a reciprocal fashion. If the method of the present invention is implemented, on the other hand, both the estersilane and dopant are combustible substances. Immediately after said substances have been combusted at the front end of a feed nozzle which is inserted into the quartz tube, a dopant-containing silica is deposited on the wall of the quartz tube. In the aforementioned process, it is desirable that the quartz tube be transported in a reciprocal fashion while the heat source (e.g., oxyhydrogen flame

burner, etc.) is being fixed. If the rate at which said gaseous mixture is fed into the quartz tube is excessively low, "backfire" may be observed. For this reason, it is desirable that said different mixture be sprayed into the quartz tube at a sufficiently high flow rate. Unless gaseous oxygen is mixed, the combustion rate decreases, and as a result, it becomes difficult to completely combust said gaseous mixture. It is desirable that oxygen be mixed immediately before the feed nozzle.

The silica which has been deposited on the inner wall of the quartz tube is melted by the combustion heat of the feed gaseous mixture or by the heat of an external burner or electrical heater. As a result, a glass film is coated on the inner wall of said quartz tube. Said silica or glass film contains the dopant, and the refractive index depends on the concentration of said dopant. When this method is implemented, therefore, it is desirable that the dopant concentration of the feed gaseous mixture be varied in such a way that a glass film characterized by a certain refractive index distribution will be laminated in the diametrical direction within the quartz tube.

After said dopant-containing layer has been laminated on the inner wall of said quartz tube, said quartz tube is heated and melted in order to eliminate the hollow segment, and as a result, a quartz glass base material is obtained. In such a case, a conventional collapse process can be appropriately utilized. For example, the quartz tube is heated and melted at approximately 2,000°C, and air on the inside is expelled based on the molten

glass viscosity and the glass surface tension.

Next, the method of the present invention will be explained with reference to figures. Figure 1 shows a vertical cross-sectional view of the main components of a device which is utilized for implementing the method of the present invention. Figure 2 shows a vertical cross-sectional view of a process whereby a quartz tube is transported. The feed gaseous dopants which are stored in the estersilane container (1), $\text{Ge}(\text{OR}^3)_4$ container (2), $\text{B}(\text{OR}^3)_3$ container (3), and the PH_3 container (4) are transported by gaseous argon (i.e., carrier gas), which is fed via the tube (5), and after said components have been mixed with gaseous oxygen which has been fed via the conductive tube (7) in the mixer (6), the resulting mixture is fed into the quartz glass tube (8). Said gaseous mixture is sprayed into the quartz tube from the feed nozzle (9). Since the quartz tube (8) is heated by the external oxyhydrogen flame burner (10), said gaseous mixture is combusted at the front end of the feed nozzle (9). In such a case, a dopant-containing silica is produced as a result of oxidation, and said silica is deposited on the inner wall of the rotating quartz tube. Said silica is homogeneously deposited on the inner wall of the quartz tube since said tube engages in a relative movement vis-a-vis the stationary burner. Said silica is melted by the combustion heat of the feed gas and the heat of the burner. As a result, a glass layer is deposited on the inner wall of the quartz tube, and the silica which has not been converted into said glass film and the resulting exhaust gas are removed from the other end of

/5

the quartz tube. Figure 2 pertains to a process whereby said quartz tube is transported. The quartz tube (8) moves from the position shown in Figure a) to the position shown in Figure b) vis-a-vis the fixed burner (10). Immediately after it has been transported to the end (see Figure b)), it is returned to the state shown in Figure a). As a result, a glass film is formed.

In the aforementioned process, the quantity of the dopant with respect to the estersilane is enlarged or lessened over time in such a way that the dopant concentration in the glass film deposited on the inner wall of said quartz tube will satisfy a certain predetermined refractive index distribution, as has been mentioned above. After the thickness of said glass film has reached a certain level, the addition of the feed gaseous mixture is terminated, and the hollow segment of the resulting hollow quartz tube is eliminated by the aforementioned collapse process. As a result, the objective quartz glass base material can be obtained.

When the method of the present invention is implemented, a dopant-containing glass layer is laminated on the inner wall of a quartz tube by the internal MCVD method by using an estersilane containing no halogen atoms or halogen-containing compounds and a dopant as feed materials, and the hollow segment of said tube is eliminated for the purpose of manufacturing a light-transmitting quartz glass base material. As a result, a quartz glass base material which contains absolutely no halogen atoms or halogen-containing compounds (i.e., which is unaccompanied by a light

absorption loss attributed to said halogens) can be obtained. Since the low-temperature reactivity of the aforementioned dopant is excellent, furthermore, the variation of the refractive index distribution can be minimized, and a light-transmitting quartz glass base material characterized by a high specific refractive index difference can be easily obtained. In such a case, furthermore, the temperature of an external heater can be maintained at a low level as compared with the conventional methods, and undesirable deformations of the quartz tube can be prevented. As a result, a quartz glass base material characterized by a desirable refractive index distribution can be effortlessly manufactured.

The following are application examples of the present invention.

Application Example 1

An apparatus characterized by the structure shown in Figure 1 was assembled by using a synthetic quartz tube (outer diameter: 20 mm; length: 1,000 mm). After a feed gaseous mixture consisting of methyltrimethoxysilane ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) and $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and PH_3 (i.e., dopants) had been transported by gaseous argon, it was mixed with gaseous oxygen, and the resulting gaseous mixture was fed into said quartz tube from a feeder nozzle.

Said quartz tube was heated by an oxyhydrogen burner. More specifically, said quartz tube was transported at a rate of 150 mm/min. while said burner was being fixed. The compositional ratio of the feed gas, dopants, and oxygen was varied according to Figure

3 while 100 [illegible] cycles were being carried out. As a result, 100 glass film layers characterized by an $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ composition was deposited on the inner wall of the quartz tube.

Next, the permeation of the gaseous mixture was terminated, and after the temperature of the external heater had been elevated, the hollow segment of said quartz tube was eliminated, and as a result, a rod-shaped quartz glass base material was obtained.

The resulting quartz glass base material was transparent. When the cross-sectional refractive index distribution was measured, it was determined that said base material was characterized by the graded index type shown in Figure 4. When a fiber derived from said base material was analyzed by using an X-ray microanalyzer, no chlorine atoms were detected. Even when said base material was stretched, no bubbles were produced, and there was absolutely no absorption loss attributed to chlorine atoms.

Application Example 2

An apparatus characterized by the structure shown in Figure 1 was assembled by using a synthetic quartz tube (outer diameter: 30 mm; length: 1,000 mm). After a feed gaseous mixture consisting of 100 cc of methyltrimethoxysilane ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) and 200 cc of $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (i.e., dopant) had been transported by using 400 cc of gaseous argon, 1,850 cc of gaseous oxygen was mixed, and after the resulting gaseous mixture had been fed into said quartz tube, treatment procedures identical to those in Application Example 1 were carried out. As a result, 30 layers (i.e., clad layers) consisting of a glass film characterized by an $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ composition

were laminated on the inner wall of the quartz tube.

Next, 100 cc of methyltrimethoxysilane and 10 cc of PH_3 /6 and 30 cc of $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (i.e., dopants) were transported by using 300 cc of gaseous argon, and after 1,250 cc of gaseous oxygen had subsequently been mixed, the resulting gaseous mixture was fed into said quartz tube, and treatment procedures identical to those in Application Example 1 were carried out. As a result, 70 layers (i.e., core layers) consisting of a glass film characterized by an $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ composition were laminated on the inner wall of the quartz tube.

Next, the permeation of the gaseous mixture was terminated, and after the temperature of the external heater had been elevated, the hollow segment of said quartz tube was eliminated, and as a result, a rod-shaped quartz glass base material was obtained.

When the cross-sectional refractive index distribution of the resulting transparent glass was measured, it was determined that said base material was characterized by the step index type shown in Figure 5a. When a fiber derived from said base material was analyzed by using an X-ray microanalyzer, no chlorine atoms were detected. Even when said base material was stretched, no bubbles were produced, and there was absolutely no absorption loss attributed to chlorine atoms.

Application Example 3

An apparatus characterized by the structure shown in Figure 1 was assembled by using a synthetic quartz tube (outer diameter: 30 mm; length: 1,000 mm). After a feed gaseous mixture consisting of

100 cc of tetramethoxysilane ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) and 200 cc of $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (i.e., dopant) had been transported by using 200 cc of gaseous argon, 2,900 cc of gaseous oxygen was mixed, and after the resulting gaseous mixture had been fed into said quartz tube, treatment procedures identical to those in Application Example 1 were carried out. As a result, 50 layers (i.e., clad layers) consisting of a glass film characterized by an $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ composition were laminated on the inner wall of the quartz tube.

Next, 100 cc of tetramethoxysilane and 10 cc of PH_3 and 35 cc of $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ (i.e., dopants) were transported by using 300 cc of gaseous argon, and after 1,000 cc of gaseous oxygen had subsequently been mixed, the resulting gaseous mixture was fed into said quartz tube, and treatment procedures identical to those in Application Example 1 were carried out. As a result, 50 layers (i.e., core layers) consisting of a glass film characterized by an $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ composition were laminated on the inner wall of the quartz tube.

Next, the permeation of the gaseous mixture was terminated, and after the temperature of the external heater had been elevated, the hollow segment of said quartz tube was eliminated, and as a result, a rod-shaped quartz glass base material was obtained.

When the cross-sectional refractive index distribution of the resulting transparent glass was measured, it was determined that said base material was characterized by the step index type shown in Figure 5b. When a fiber derived from said base material was analyzed by using an X-ray microanalyzer, no chlorine atoms were

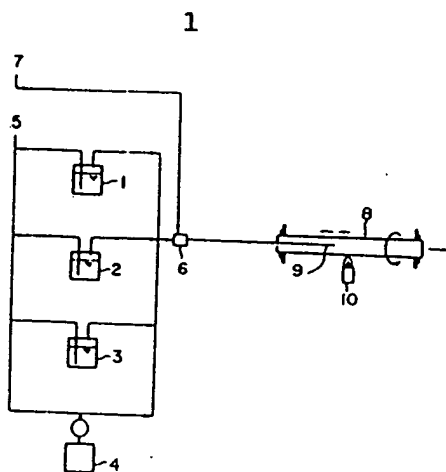
detected. Even when said base material was stretched, no bubbles were produced, and there was absolutely no absorption loss attributed to chlorine atoms.

4. Brief explanation of the figures

Figure 1 shows a vertical cross-sectional view of the main components of an apparatus which can be utilized for implementing the method of the present invention. Figure 2 shows a vertical cross-sectional view of a process whereby said quartz tube is transported. Figure 3 is a diagram pertaining to the feed gas, dopant, and gaseous oxygen flow rates in Application Example 1. Figure 4 shows the refractive index distribution of the quartz glass base material obtained in Application Example 1. Figures 5a and b show the refractive index distributions of the quartz glass base materials obtained in Application Examples 2 and 3, respectively.

(1): estersilane container; (2): $\text{Ge(OR}^3\text{)}_4$ container; (3): $\text{B(OR}^3\text{)}_3$ container; (4): PH_3 container; (5) and (7): conductive tubes; (6): mixer; (8): quartz glass tube; (9): feed nozzle; (10): burner.

Figure I



2

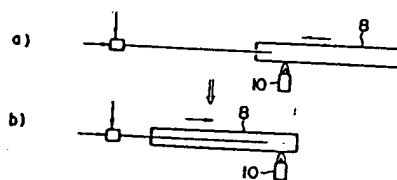


Figure 3

/1

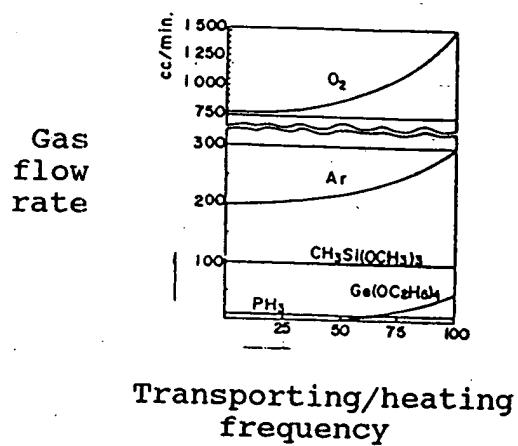
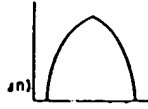


Figure 4

Relative
radius



Refractive index
difference

Figure 5

Relative
radius



Refractive index

JN 0090838

MAY 1985

PTO 91-1045

MTMS - Combustion

w/ Dopant

 P_2O_5 ~~9820~~

85-161549/27 L01 V07 P81 SHIE 25.10.83
SHINETSU CHEM IND KK *J6 0090-838-A
25.10.83-JP-198270 (22.05.85) C03b-08/04 C03b-37/* C03c-13/04
G02b-06
Optical quartz glass preform mfr. - by combusting ester silane and
dopant inside

L(1-F)

1131

C85-070551

Process comprising combusting ester silane of formula
 $R_1nSi(OR_2)_4-n$

(where R_1 is H or (m)ethyl, R_2 is (m)ethyl, and n is positive
number 0-4, pref. methyl trimethoxy silane, tetramethoxy silane
etc., and dopant selected from PH_3 , $Ge(OR)_4$ and $B(OR)_3$,
where R_3 is mono-valent hydrocarbon radical, e.g. $Ge(OCH_3)_4$,
 $B(OCH_3)_3$ etc., in the inside of a quartz tube to form as laminate a
dopant-containing transparent silica glass membrane on the
inner wall, and then heating the quartz tube to be fused and
collapsed.

ADVANTAGE - Preform exhibits low refractive index
distribution variation and high specific refractive index
difference, and contains no elementary halogen or halogen cpd.
(7pp Dwg.No.0/5)

© 1985 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

TRANSLATION

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-90838

⑬ Int. Cl.

C 03 B 8/04
37/018
// C 03 C 13/04
G 02 B 6/00

識別記号

庁内整理番号

7344-4G
6602-4G
6674-4G
7370-2H

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 光伝送用石英ガラス母材の製造方法

⑯ 特 願 昭58-198270

⑰ 出 願 昭58(1983)10月25日

⑱ 発 明 者 岡 本 治 男

⑲ 発 明 者 遠 藤 幹 夫

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
東京都千代田区大手町2丁目6番1号

明 細 書

発明の名称

光伝送用石英ガラス母材の製造方法

特許請求の範囲

1. 一般式 $R_n^1 Si(OR^2)_{4-n}$ (ここに R^1 は水素原子またはメチル基、エチル基、 R^2 はメチル基またはエチル基、 n は0~4の正数)で示されるエステルシランおよび式 $Ge(OR^3)_4$ 、 $B(OR^3)_3$ (ここに R^3 は1価炭化水素基)または PH_3 で示されるドーブ剤とを石英管中で加熱燃焼させ、これによって発生するドーブ剤を含むシリカを石英管内壁に透明なガラス膜として積層させたのち、この石英管を加熱溶融して中実化することを特徴とする光伝送用石英ガラス母材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光伝送用石英ガラス母材の製造方法、特に内付けMCVD法により元累状または化合物状の塩素を含有しない光伝送用石英ガラス母材を製造する方法に関するものである。

光伝送用石英ガラス母材の製造方法については各種の方法が知られているが、これにはそれが純度の極めて高いものとする必要があり、さらには断面方向の屈折率制御を行なう必要があるということから化学反応を利用した化学気相沈積法(CVD法)が汎用されている。そして、このCVD法については、けい素化合物の酸化により得られるシリカを石英管内に透明なガラス膜として形成させる内付け法(MCVD法)、芯材の外表面にけい素化合物の火炎加水分解で作ったシリカを堆積させる外付け法、さらには回転しつつある耐火性物質にけい素化合物の火炎加水分解で作ったシリカを堆積させる方法がある。

とができる。また、この PH_3 （沸点 -88°C ）については、リンの化合物の中でもこれがハロゲンを含まない代表的な化合物であり、空気中あるいは酸素中においてもきわめて高い燃焼効率を示すこと、ポンペに充填した形態で高純度のものが簡便に得られることなどの理由で最適とされる。

本発明の方法はこのエステルシランとドーブ剤との混合ガスとを必要に応じキャリアガスで搬送し、酸化剤としての酸素ガスと共に石英管内に送入し、この石英管中で酸化反応を行なわせ、これによつて発生したドーブ剤を含むシリカを石英管の内壁に堆積させることによつて行なわれる。なお、従来公知の内付け MCVD 法ではこの石英管内に送入された反応ガスから発生するシリカを石英管内壁に均一に堆積させるために、この石英管内に沿つて酸水素炎バーナーを順次移動させ、これを往復運動させる必要があつたけれども、本発明の方法ではこのエステルシラン、ドーブ剤が

つて異なる屈折率を示すので、この実施に当つては石英管内の内径方向に順次所定の屈折率をもつガラス膜が順次に積層されるように原料混合ガス中のドーブ剤濃度を順次変えるようにすることがよい。

また、このようにして得られたドーブ剤を含むガラス層をその内壁に積層した石英管はついでこれを加熱溶解して中実化し、石英ガラス母材とするのであるが、これは従来公知のコラプス工程を適用すればよく、これには例えばこの石英管を $2,000^\circ\text{C}$ 程度で加熱溶解させ、溶解したガラスの粘性、ガラスの表面張力を利用して内側に空気が残らないようにしてこれを中実につぶすという方法を採ればよい。

つぎに本発明方法を添付の図面にもとづいて説明する。第1図は本発明方法を実施するための装置の縦断面要図、第2図はその石英管の移動を示す縦断面要図を示したものであり、エステルシラ

特開昭60-90838(4)

いずれも可燃性物質であり、これらは石英管への送入のためのフィードノズル先端で燃焼して直ちにドーブ剤を含むシリカとなり石英管壁に堆積されるので、この実施に当つては酸水素炎バーナーなどの加熱源を固定しておいて石英管自身を移動させ、往復運動させるほうが好ましい。また、これらの原料ガスの石英管への送入はその速度が小さいと逆火現象を伴うおそれがあるので、これは十分な流速で石英管内に噴射することがよく、またこれに酸素ガスを混入しないとその燃焼速度が低下し完全燃焼が達成されなくなるおそれがあるので、これにはフィードノズルの直前で酸素を混入することが好ましい。

なお、この石英管内に堆積されたシリカは原料ガスの燃焼熱および外部からのバーナーあるいは電気加熱によつて溶解して石英管の内壁にガラス膜として被着されるが、このシリカないしガラス膜はドーブ剤を含んでおり、このドーブ剤量によ

(B) 石英管の他端から外部にの石英管の移動を示した定されているバーナー1 a) 図から b) 図のように先端まで移動した後は焼するという手段で順次ことが示されている。

この場合、前記したよするドーブ剤の添加量はガラス膜中に含まれるドーブ剤の屈折率を示すように加または減少するようにが所定の厚さになつたとき、ついでここに得られたコラプス工程で処理する石英ガラス母材をこれを製するに、本ハロゲン化合物を含む

ン容器1、 $\text{O}_2(\text{OR}^2)$ 、容器2、 $\text{B}(\text{OR}^2)$ 、容器3、 PH_3 、容器4に収容された原料ガスドーブ剤はそれぞれ管5から導入されるキャリアガスとしてのアルゴンガスに搬送され、これらは混合器6で管7から送られる酸素ガスと合して石英ガラス管8に送入される。これらのガス送入はフィードノズル9から石英管内に噴射されるが、この石英管8がその外部から酸水素炎バーナー10で加熱されているため、ここに送入されたガスはフィードノズル9の先端で燃焼し、この酸化反応によつてドーブ剤を含むシリカとなり、このシリカは回転している石英管内壁に堆積される。このシリカの堆積は静止しているバーナーに対し石英管がその他端から他端にまで順次移動されるので、この石英管の内壁に均一に堆積され、このシリカは原料ガスの燃焼熱およびバーナーからの加熱で溶解し、ガラス膜として石英管壁に積層され、このガラス膜化されなかつたシリカおよび排ガスは

外径 30mm 、長さ1用じて、第1図に示しガスとしてメチルトリ $(\text{OCH}_3)_3$ 、ドーブおよび PH_3 を使用し搬送し、酸素ガスと混ら石英管内に供給するそして、この石英管することとし、この 150mm/分 の速度の移動加熱を 100°C プロ剤、酸素の量を第て、石英管の内壁に成をもつガラス膜をついで、この原料熱の温度をあげてこ状の石英ガラス母材この石英ガラス母

特開昭60-90838(2)

ついでこのガラス形成を

実化して石英ガラス母材

ため、この方法で得られ

るまたは塩基化合物が多

量な塩基によつてこれから

ついではその可視領域の

での吸収損失が生じる上

の溶解塩基は上記した中

の防水工程において発泡

するものである。

V D法では上記したよう

に生じるに必要な熱が

し、この外側からの加熱

に点にまで加熱される

れやたわみが発生し易

い膜層が厚くなるにした

それに応じて外部から

なるので、この変形が

(特開昭60-90838(2))

ゲン原子を含まず、低濃度の反応化率も高いもの

であることから、これらの原料ガス、ドーブ剤を

使用すれば確実にハロゲン原子またはハロゲン化

合物を含まない、しかも良好な屈折率分布をもつ

石英ガラス母材が得られるほか、これによればこ

れらのガスの種類による反応化率の違いがなくな

り、さらにはこれらのガスが従来法のものにくら

べて高反応性であることからこの石英管を外部か

ら加熱するための熱量が少なくてすみ、例えばこ

の外側加熱源を暖水素炎とする場合には、この加

熱のための水素量を従来の1/5~1/2とする

ことができるので火災を弱くすることができ、結

果において石英管の変形が防止されるので目的と

する石英ガラス母材の屈折率分布が良好になると

いうことを見出し、これらの諸条件についてさら

に検討を重ね、本発明を完成させた。

本発明の方法においてガラス形成原料とされる

エステルシランは前記したように一般式

で示されるものであり、これにはメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシランなどが例示されるが、これは安価であり扱いやすいということから工業的にはメチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシランとすることがよい。このエステルシランはメチルクロライドと金銀けい素との置換反応による、シリコンゴム、シリコンワニス、シリコン油の主原料とされるジメチルジクロロシラン合成時の副生物であるトリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシランをメタノール、エタノールなどのアルコールと反応させるか、あるいはこのジメチルジクロロシランの製造工程で得られる一般式 $(OH)_nSi_nCl_{4-n}O_y$ で示されるポリメチルポリクロロポリシラン、ポリメチルポリクロ

特開昭60-90838(3)

$R^1_8Si(OR^2)_4$ で示されるものであり、

これにはメチルトリメトキシシラン、ジメチルジ

メトキシシラン、トリメチルジメトキシシラン、テ

トラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テ

トラエトキシシランなどが例示されるが、これ

は安価であり扱いやすいということから工業的には

メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラ

ンとすることがよい。このエステルシランはメ

チルクロライドと金銀けい素との置換反応による、

シリコンゴム、シリコンワニス、シリコン

油の主原料とされるジメチルジクロロシラン合成

時の副生物であるトリメチルクロロシラン、メチ

ルトリクロロシランをメタノール、エタノールな

どのアルコールと反応させるか、あるいはこのジ

メチルジクロロシランの製造工程で得られる一般

式 $(OH)_nSi_nCl_{4-n}O_y$ で示されるポリメチ

ルポリクロロポリシラン、ポリメチルポリクロ

中で加熱燃焼させ、こ

れを含むシリカを石英

と燃焼させたのち、こ

を実化することを特徴と

する。

用若しくは特にハロゲン

と含有せず、好ましい

石英ガラス母材の製

法についてはガラス形

成その分子中にハロゲ

ンおよびドーブ剤を使用

して研究を行ない、

一般式で示されるエス

テルシランが沸点が概ね100

度以上のもので、し

て、またこのドーブ

剤系を含むゲルマニ

ウムであればそれがハロ

ゲン原子を含まず、低濃度の反応化率も高いもの

であることから、これらの原料ガス、ドーブ剤を

使用すれば確実にハロゲン原子またはハロゲン化

合物を含まない、しかも良好な屈折率分布をもつ

石英ガラス母材が得られるほか、これによればこ

れらのガスの種類による反応化率の違いがなくな

り、さらにはこれらのガスが従来法のものにくら

べて高反応性であることからこの石英管を外部か

ら加熱するための熱量が少なくてすみ、例えばこ

ポリクロロシランを熱分解して得られるモノメチル

トリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリ

メチルジクロロシラン、モノメチルジクロロシラ

ンなどの混合物をアルコールと反応させることに

よつて容易に得ることができるし、このテトラメ

トキシシランは金銀けい素とメチルアルコールを

触媒としてのNaOCH₃の存在下に反応させて、

次式

$8Si + 4OH_2 + NaOCH_3 \xrightarrow{100-110^\circ C} 8Si(OCH_3)_4 + 2H_2$

によつて製造することができるので、これは工業

的に安価に供給することができるし、これはまた

その原料であるクロロシランまたはそのエステル

シランの精留によつて容易に不純物を含まない精

製物として取得することができるので、これによ

れば純度の高い石英ガラス母材が得られるという

有利性が与えられる。

他方、本発明の方法で使用されるドーブ剤は前

記した式 $Ge(OR^3)_4$ 、 $B(OR^3)_3$ 、 PH_3

で示されるものであり、これには $Ge(OCH_3)_4$

(沸点150℃)、 $Ge(OC_2H_5)_4$ (沸点

190℃)、 $Ge(O-n-C_3H_7)_4$ (沸点240

℃)、 $Ge(O-n-C_4H_9)_4$ (沸点290℃)、

$B(OCH_3)_3$ (沸点68℃)、 $B(OC_2H_5)_3$

(沸点117℃)、 $B(O-n-C_3H_7)_3$ (沸点

176℃)、 $B(O-n-C_4H_9)_3$ (沸点227℃)

などが例示されるが、これらのなかではR³基が

メチル基、エチル基であるものが比較的沸点が低

く、キャリアーガスへの同伴で反応室内に供給す

ることができるので好ましいものとされる。なお、

この $Ge(OR^3)_4$ 、 $B(OR^3)_3$ の製造法は公

知であり、これは例えば J. Amer. Chem. Soc.,

1953, 75, P. 718, J. Chem. Soc.,

1956, P. 4916, Encyclopedia of

Chemical Technology 第3版、4巻、P.

111などに記載されている方法で容易に得るこ

であり、これらは石英管への
 フノズル先端で燃焼して直ち
 リカとなり石英管壁に堆積さ
 る。こゝでは酸素炎バーナ
 ーに当つては酸素炎バーナ
 ーにおいて石英管自身を移動
 5ほうが好ましい。また、こ
 れ管への送入はその速度が小
 さうおそれがあるので、これ
 管内に噴射することがよく、
 と混入しないと燃焼速度
 成されなくなるおそれがあ
 る。フノズルの直前で酸素を
 いる。
 3に堆積されたシリカは原料
 1部からのバーナーあるいは
 して石英管の内壁にガラス
 1、このシリカないしガラス
 1あり、このドーブ剤量によ

1、容器2、B(OH)₃、容器
 容された原料ガスドーブ剤
 入されるキャリアーガスと
 搬送され、これらは混合器
 る酸素ガスと合して石英ガ
 。これらのガス送入はフイ
 管内に噴射されるが、この
 ら酸素炎バーナー10で
 こゝに送入されたガスはフ
 で燃焼し、この酸化反応に
 シリカとなり、このシリカ
 内壁に堆積される。このシ
 いるバーナーに対し石英管
 まで順次移動されるので、
 一に堆積され、このシリカ
 よびバーナーからの加熱で
 て石英管壁に堆積され、こ
 つたシリカおよび排ガスは

石英管の他端から外部に排出される。第2図はこ
 の石英管の移動を示したものであり、これには固
 定されているバーナー10に対し、石英管8が
 a)図からb)図のように移動され、b)図のよう
 に末端まで移動した後は直ちにa)図の状態に復
 帰するという手段で順次ガラス膜を形成している
 ことが示されている。

この場合、前記したようにエステルシランに対
 するドーブ剤の添加量はこの石英管に堆積される
 ガラス膜中に含まれるドーブ剤濃度が予め定め
 られた屈折率を示すように、時間の経過と共に増
 加または減少するように調整され、このガラス膜
 が所定の厚さになったときに原料ガスの供給を止
 め、ついでこゝに得られた中空の石英管を前記し
 たコラプス工程で処理して中実化すれば、目的と
 する石英ガラス母材を得ることができる。

これを実現するに、本発明の方法はハロゲン原子、
 ハロゲン化合物を含有しないエステルシランおよ

びドーブ剤を始発材として内付けMCVD法で石
 英管内壁にドーブ剤を含むガラス膜を堆積させ、
 この熔融中実化によつて光伝送用石英ガラス母材
 を製造するものであり、これによればハロゲン原
 子、ハロゲン化合物を全く含まない、したがつて
 ハロゲン分の存在による光吸収損失のない石英ガ
 ラス母材を容易に得ることができ、これはまたこ
 のドーブ剤が低温での反応率のよいものであるこ
 とから屈折率分布の変化が小さく、比屈折率差の
 大きい光伝送用石英ガラス母材が容易に得られ、
 この場合には外部からの加熱を従来法にくらべて
 低温とすることができるので石英管の変形を防止
 することができ、結果において好ましい屈折率分
 布をもつ石英ガラス母材の取得が容易になるとい
 う有利性が与えられる。

つぎに本発明の実施例をあげる。

実施例1

外径30mm、長さ1000mmの合成石英管を使
 用して、第1図に示したような装置を作り、原料
 ガスとしてメチルトリメトキシシラン(CH₃Si
 (OC₂H₅)₃)、ドーブ剤としてGe(O₂C₂H₅)₄、
 およびN₂を使用し、これらをアルゴンガスで
 搬送し、酸素ガスと混合してフイダーノズルか
 ら石英管内に供給するようにした。

そして、この石英管は酸素炎バーナーで加熱
 することとし、このバーナーを固定して石英管を
 150mm/分の速度で移動させることとして、こ
 の移動距離を100回行なう間に原料ガス、ドー
 ブ剤、酸素の量を第3図に示したように変化させ
 て、石英管の内壁にSiO₂-P₂O₅-GeO₂の組
 成をもつガラス膜を100層形成させた。

ついで、この原料ガスの供給を停止し、外部加
 熱の温度をあげてこの石英管を中実化してロッド
 状の石英ガラス母材とした。

この石英ガラス母材は透明であり、この断面に

実施例2

外径30mm、長さ1000mmの合成石英管を使
 用して第1図に示したような装置を作り、原料ガ
 スとしてのメチルトリメトキシシラン1000.0C.
 (毎分値、以下同じ)、ドーブ剤としての
 B(OCH₃)₃、200.0C.をアルゴンガス400
 0.0C.で搬送し、これに酸素ガス18500.0C.
 を混合して石英管に送入し、実施例1と同様に処
 理してSiO₂-P₂O₅の組成をもつガラス膜を石
 英管内壁にクラッド膜として30層形成させた。

かつた。

実施例3

外径30mm、長さ1000mmの合成石英管を使用して第1図に示した装置を作り、原料ガスとしてのテトラメトキシシラン($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) 1000C.C.、ドーブ剤としての $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 2000C.C.をアルゴンガス2000C.C.で搬送し、これに酸素ガス2900C.C.を混合して石英管に送入し、実施例1と同様に処理して $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ の組成をもつガラス膜をクラッド層として50層形成させた。

つぎに、この原料ガスとしてのテトラメトキシシラン1000C.C.とドーブ剤としての PH_3 100C.C.、 $\text{Oe}(\text{OCH}_3)_4$ 350C.C.とをアルゴンガス3000C.C.で搬送し、これに酸素ガス1000C.C.を混合して石英管に送入し、実施例1と同様に処理して $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{OeO}_2$ の組成をも

つぎに、この原料ガスとしてのメチルトリメトキシシラン1000C.C.、ドーブ剤としての PH_3 100C.C.と $\text{Oe}(\text{OCH}_3)_4$ 300C.C.とをアルゴンガス3000C.C.で搬送し、これに酸素ガスを1250C.C.混合してから石英管に送入し、実施例1と同様に処理して $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{OeO}_2$ の組成をもつガラス膜をコア層として70層形成させた。

その後、原料ガスの供給を停止し、外部加熱源の温度を上げてこの石英管を中実化してロッド状の石英ガラス母材とした。

得られた透明なガラス体についてその断面の屈折率分布を測定したところ、これは第5図aに示したようなステップインデックス型であり、これから作ったファイバーをX線マイクロアナライザーで分析したところ、これには塩素原子が全く検出されず、またこの母材は延伸しても発泡が起らず、塩素原子の存在に起因する吸収損失も全くな

つガラス膜をコアとして50層形成させた。

その後、原料ガスの供給を停止し、外部加熱源の温度を上げてこの石英管を中実化してロッド状の石英ガラス母材とした。

得られた透明なガラス体についてその屈折率分布を測定したところ、これは第5図bに示したようなステップインデックス型であり、これから作ったファイバーをX線マイクロアナライザーで分析したところ、これには塩素原子が全く検出されず、またこの母材は延伸しても発泡せず、塩素原子の存在に起因する吸収損失も全くなかつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施するための装置の縦断面図、第2図はその石英管の移動を示す縦断面図、第3図は実施例1における原料ガス、ドーブ剤、酸素ガスのガス流量を示すグラフ、第4図は実施例1、第5図a、bはそれぞれ実施例2、

3で作られた石英ガラス母材の屈折率分布図を示したものである。

- 1...エステルシラン容器、
- 2... $\text{Oe}(\text{OR}^1)_4$ 容器、
- 3... $\text{B}(\text{OR}^2)_3$ 容器、
- 4... PH_3 容器、
- 5、7...導管、 6...混合器、
- 8...石英ガラス管、
- 9...フィードノズル、
- 10...バーナー。

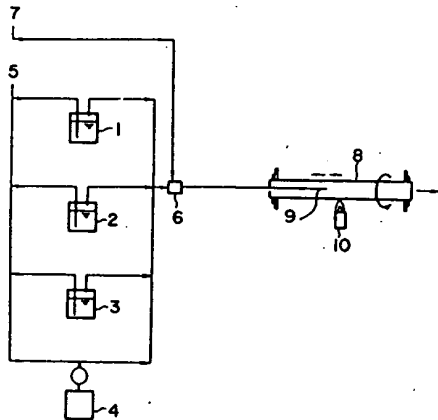
特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 弁理士 山本 亮

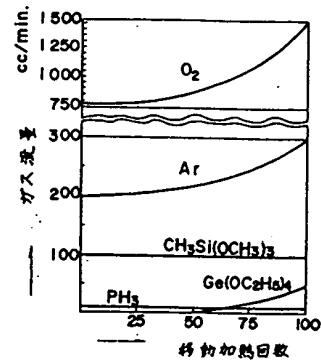


図面の浄書(内容に変更なし)

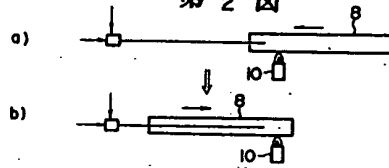
第1図



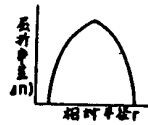
第3図



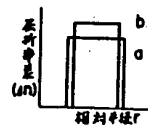
第2図



第4図



第5図



手続補正書

昭和59年 2月10日

特許庁長官 若杉和夫殿

適

1. 事件の表示

昭和58年特許願第198270号

2. 発明の名称

光伝送用石英ガラス母材の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住所 〒103 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地
永井ビル 電話 東京 (270)0858

氏名 弁理士 (8282) 山本 亮



5. 補正命令の日付

発送日 昭和59年 1月31日

6. 補正の対象

図面

7. 補正の内容

別紙の通り

